

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 879 642 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 23/44**, B01J 31/06,
B01J 13/02

(21) Anmeldenummer: 98108576.4

(22) Anmeldetag: 12.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.05.1997 DE 19721601

(71) Anmelder:
**Hoechst Research & Technology Deutschland
GmbH & Co. KG
65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Hagemeyer, Alfred, Dr.**
65929 Frankfurt (DE)
• **Dingerdissen, Uwe, Dr.**
64342 Seeheim-Jugenheim (DE)
• **Millauer, Hans, Dr.**
65760 Eschborn (DE)
• **Manz, Andreas**
76547 Sinzheim (DE)
• **Kühlein, Klaus, Prof. Dr.**
65779 Kelkheim (DE)

(54) **Polybetain-stabilisierte, Palladium-haltige Nanopartikel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie daraus hergestellte Katalysatoren zur Gewinnung von Vinylacetat**

(57) Gegenstand der Erfindung sind lösliche Nanopartikel, welche Palladium allein oder Palladium zusammen mit Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems enthalten und die in Schutzkolloide eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzkolloide mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten, sowie ein Verfahren zur ihrer Herstellung. Die löslichen Nanopartikel sind zur Herstellung von Katalysatoren geeignet.

EP 0 879 642 A2

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind lösliche Nanopartikel, welche Palladium allein oder Palladium zusammen mit Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems enthalten und durch Schutzkolloide stabilisiert sind, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung nach dem Sol-Prozeß. Gegenstand der Erfindung sind ferner aus den vorstehend genannten Nanopartikeln hergestellte Katalysatoren zur Gewinnung von Vinylacetat.

Die katalytische Umsetzung von Ethylen, Sauerstoff und Essigsäure zu Vinylacetat, dem Ausgangsmonomeren einer wirtschaftlich bedeutenden Gruppe von Polymeren, wird großtechnisch in Rohrbündelreaktoren heterogenkatalysiert in der Gasphase durchgeführt. Die dafür benutzten Katalysatoren enthalten als katalytisch aktiven Bestandteil Palladium-haltige Partikel, die auf einem inerten Trägermaterial immobilisiert sind.

Im allgemeinen bestehen heterogene Katalysatoren aus einem inerten, porösen Träger, wie Formkörper, Schüttgut oder Pulver, und den katalytisch aktiven Komponenten, die sich auf der Oberfläche und in den Poren des Trägermaterials befinden. Bei der Herstellung solcher Katalysatoren kommt es darauf an, möglichst viele aktive Zentren zu bilden, d. h. die katalytisch wirksamen Komponenten in feiner Verteilung auf den Träger aufzubringen und auf der äußeren und inneren Oberfläche des Trägers an den Stellen, welche den Reaktanden zugänglich sind, möglichst fest zu verankern.

Für die Vinylacetat-Herstellung sind bereits verschiedene Herstellverfahren für Katalysatoren auf der Basis von Palladium beschrieben worden. Dabei kommen unterschiedliche Aktivkomponenten und Herstelltechniken zum Einsatz:

US-3 743 607 und GB-A-1 333 449 offenbaren die Herstellung von Pd/Au-Trägerkatalysatoren für die Vinylacetat-Synthese durch Tränkung des Trägers mit Pd/Au-Salzen und anschließende Reduktion. Es entstehen keine Schalenkatalysatoren, sondern die Edelmetalle sind über den gesamten Pelletquerschnitt gleichmäßig verteilt.

EP-A-0 519 436 offenbart Pd/Ba/K-Katalysatoren.

US-4 158 737 und US-4 119 567 offenbaren Pd/Au auf α -Al₂O₃-Trägern, US-4 188 490 Pd auf ZnO-Trägern.

US-5 336 802 offenbart Vorbehandlungen von Pd/Au-Katalysatoren durch mehrfache sequentielle Oxidations- und Reduktionsschritte.

DE-A-25 09 251 offenbart ein Verfahren zur Trocknung der Katalysatoren und DE-A-25 06 141 ein Verfahren zur Aktivierung des Katalysators in der Anfahrphase.

EP-A-0 403 950 offenbart Träger mit definierten Porenradialen-Verteilungen.

EP-A-0 431 478 offenbart das Pressen von Trägerteilchen zu Formkörpern mit Hilfe von Carboxylaten als Bindemittel.

US-5 371 277 und EP-A-0 464 633 offenbaren Trägerformen mit Durchgangskanal (z.B. Ringtabletten) und EP-A-0 330 853, DE-A-38 03 900 Formkörper aus zylindrischen Teilchen mit gewölbten Stirnflächen und EP-A-0 004 079 Formkörper aus Rippsträngen oder Sternsträngen.

EP-A-0 048 946 offenbart Chlorverbindungen als Feedzusätze zur Verminderung der Totaloxidation von Ethylen zu CO₂.

EP-A-0 012 968 offenbart eine Reaktionsführung, wobei das molare Verhältnis von Essigsäure zu Sauerstoff im Feed größer als 2:1 ist.

Für die Erzeugung von Vinylacetat verwendet man häufig auch Schalenkatalysatoren. Dabei werden die katalytisch aktiven Metalle schalenförmig auf oder in der äußersten Schicht der Trägers abgeschieden. Ihre Herstellung erfolgt zum Teil durch Penetration des Trägers mit Metallsalzen bis in einen oberflächennahen Bereich und anschließende Fällung durch Alkalien zu wasserunlöslichen Pd/Au-Verbindungen:

GB-A-1 283 737 offenbart die Herstellung eines Edelmetall-Schalenkatalysators durch Vortränkung des Trägers mit einer alkalischen Lösung und Sättigung mit 25 - 90 % Wasser oder Alkohol. Die anschließende Imprägnierung mit Pd-Salzen und die Reduktion der abgeschiedenen Salze zum Metall ergibt Schalenkatalysatoren, wobei die Eindringtiefe der Edelmetalle bis zu 50% des Pelletradius betragen soll.

US-3 775 342 offenbart Schalenkatalysatoren, hergestellt durch Tränkung des Trägers mit einer Lösung aus Pd/Au-Salzen und mit einer wäßrigen Base, vorzugsweise NaOH, wobei unlösliche Pd- und Au-Hydroxide in einer schalenförmigen Oberflächenschicht auf den Pellets ausfallen. Die auf diese Weise in der Schale fixierten Hydroxide werden dann zu den Metallen reduziert.

US-4 048 096 offenbart die Fällung wasserunlöslicher Pd- und Au-Verbindungen auf dem mit Pd/Au-Salzen vorimprägnierten Träger mit Na-Silikaten anstelle von NaOH. Die entstehende Schalendicke beträgt dabei weniger als 0.5 mm.

Aus EP-A-0 519 435 ist die Herstellung eines Pd/Au/K- oder Pd/Cd/K-Schalenkatalysators bekannt, wobei ein spezielles Trägermaterial vor der Imprägnierung mit einer Säure gewaschen und nach der Imprägnierung mit einer Base behandelt wird.

US-5 314 858 offenbart die zweifache Fixierung der Edelmetalle in einer äußeren Schale durch zwei separate Fällschritte mit NaOH.

EP-A-0 723 810 offenbart eine Vorbehandlung (Tränkung) des Trägers mit Al, Zr oder Ti-haltigen Metallsalzlösungen.

gen, der anschließend für die oben beschriebene Basenfällung zur Ausbildung eines Pd/Au/K-Schalenkatalysators eingesetzt wird.

Eine andere Methode zur Erzeugung von Schalenkatalysatoren besteht in der Vorbekeimung mit Metallen und anschließend die Abscheidung der vorgesehenen Menge der Edelmetalle:

JP-A-48-10135 offenbart die Herstellung eines Pd/Au-Schalenkatalysators. Dabei wird in einem Vorbehandlungsschritt eine kleine Menge an reduziertem Metall (Gold) auf dem porösen Träger abgeschieden. Durch nachfolgende Imprägnierung wird Pd in einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von ca. 15% des Partikelradius abgeschieden.

US-4 087 622 beschreibt die Herstellung von Schalenkatalysatoren durch Vorbekeimung mit (reduzierten) Pd/Au-Metallkeimen in geringer Konzentration, indem der poröse SiO_2 - oder Al_2O_3 -Träger mit einer Pd/Au-Salzlösung imprägniert wird, getrocknet wird und dann das Pd/Au-Salz zum Metall reduziert wird. Dem Pränukleationsschritt folgt die Abscheidung der katalytisch notwendigen Edelmetallmenge, also der Hauptmenge, die sich dann in einer oberflächennahen Schale anreichert.

Durch Anwendung eines Unterschusses an Tränklösung bezogen auf das verfügbare Porenvolumen sowie durch die Begrenzung der Einwirkzeit beim Aufziehen der Edelmetalle, teilweise kombiniert mit Mehrfachtränkung lassen sich ebenfalls Schalenkatalysatoren erzielen:

In EP-A-0 565 952 wird offenbart, daß man schalenförmig aufgebaute Pd/Au/K-, Pd/K/Ba- bzw. Pd/K/Cd-Katalysatoren erhält, wenn man eine Lösung entsprechender Metallsalze mittels Ultraschall zerstäubt und dann in einer derart beschränkten Menge und innerhalb einer derart beschränkten Zeit auf die Trägerteilchen aufbringt und mit deren Trocknung beginnt, daß die katalytisch wirksamen Metallsalze nicht bis zum Kern in die Trägerteilchen eindringen können, sondern nur in einen mehr oder weniger großen äußeren Teil, die sogenannte Schale.

Nach EP-A-0 634 214 erhält man Schalenkatalysatoren, indem eine viskose Lösung entsprechender Metallsalze in Form von Tropfen oder Flüssigkeitsstrahlen auf die Trägerteilchen aufgespritzt wird, wobei das Lösungsvolumen bei jedem Bespritzen 5-80% des Porenvolumens der Trägerteilchen beträgt und unmittelbar nach dem Aufspritzen die Trocknung eingeleitet wird.

Gemäß EP-A-0 634 209 erhält man Schalenkatalysatoren, indem die Trägerteilchen mit einer viskosen Lösung entsprechender Metallsalze getränkt werden, wobei das Lösungsvolumen bei jedem Tränkschritt 5-80% des Porenvolumens der Trägerteilchen beträgt und unmittelbar nach jedem Tränkschritt die Trocknung eingeleitet wird.

Gemäß EP-A-0 634 208 erhält man Schalenkatalysatoren, indem man die Trägerteilchen mit einer viskosen Lösung von Salzen der entsprechenden Elemente trinkt und dann trocknet, wobei das Lösungsvolumen beim Tränken mehr als 80% des Porenvolumens der Trägerteilchen beträgt und die Dauer der Tränkung sowie die Zeit bis zum Beginn der Trocknung so kurz gewählt werden, daß nach Ende der Trocknung eine Schale von 5 - 80% des Porenvolumens der Trägerteilchen die genannten Metallsalze enthält.

Über den vorstehend geschilderten, weiteren Stand der Technik bei der Herstellung von Vinylacetat-Katalysatoren hinaus lehrt der engere Stand der Technik auch Methoden zur Herstellung von heterogenen Katalysatoren, die sich dadurch auszeichnen, daß man zunächst über einen Sol-Prozeß Nanopartikel eines oder mehrerer katalytisch aktiver Metalle in einer separaten Verfahrensstufe erzeugt und diese Partikel anschließend auf einem Träger immobilisiert. Der generelle Vorteil der Sol-Verfahren besteht in der erzielbaren hohen Dispersität der Partikel, der engen Verteilung der Partikeldurchmesser und in der Möglichkeit, Legierungsteilchen auszubilden.

Allgemeine Darstellungen dieser Methode finden sich unter anderem in (a) B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger, Metal Clusters in Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1986; (b) J.S. Bradley in Clusters and Colloids, VCH, Weinheim 1994, S. 459-544;

Bei nanopartikel-gestützten Synthesen von heterogenen Katalysatoren, welche jedoch nicht die Herstellung von Vinylacetat-Katalysatoren betreffen, benutzt man zur Stabilisierung der Metallpartikel sogenannte Stabilisatoren oder Schutzkolloide, insbesondere dann, wenn man weiterverarbeitbare Sole mit einer Metallkonzentration von 0,1 % oder höher benötigt. Stabilisatoren oder Schutzkolloide umhüllen die Metallpartikel und verleihen in vielen Fällen dem Teilchen eine stabile elektrische Ladung. Dadurch wird das Zusammenballen der Partikel verhindert.

Als Beispiele für niedermolekulare Stabilisatoren sind unter anderem Sauerstoff-, Phosphor-, Schwefel- oder Stickstoff-haltige Liganden sowie kationische, anionische, betainische oder nichtionische Tenside zu nennen.

Als polymere Schutzkolloide sind unter anderem Polyacrylsäure, Polyvinylalkohol oder Poly-(N-vinylpyrrolidon) eingesetzt worden.

Verfahren zur Erzeugung von Hydrosolen und Organosolen von zum Beispiel Palladium und Gold sind mehrfach beschrieben worden, ebenso daraus hergestellte heterogene Katalysatoren:

Journal of Catalysis 1977, 50, 530-540 offenbart eine Synthese von Pd/Au Partikeln von 2 - 4,5 Nanometer Durchmesser, bei welcher man ausgehend von $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ - und $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Salzen zunächst durch Ionenaustausch eine Verknüpfung mit den sauren Gruppen eines Kieselsäureträgers herstellt und die fixierten Metallsalze anschließend reduziert.

Catalyst Preparation Science IV, Elsevier Science Publishers, New York 1987, 669-687 offenbart die aufeinanderfolgende Reduktion bzw. die Koreduktion von Palladium- und Goldsalzen unter Verwendung von Natriumcitrat als

gleichzeitig Reduktionsmittel und Stabilisator. Dabei wurden Palladium-auf-Gold- oder Gold-auf-Palladium-Partikel bzw. Pd/Au-Legierungspartikel erhalten. Die erhaltenen Kolloide wurden auf Kohleträgern immobilisiert.

Chem. Eur. J. 1996, 2, 1099-1103 beschreibt schalenförmige, bimetallische Pd/Au-Kolloide im Größenbereich von 20-56 Nanometer, die mit Hilfe der Keim-Wachstumsmethode hergestellt wurden. Als Stabilisatoren kamen sulfonierte Triphenylphosphan- und Natriumsulfanilat-Liganden zum Einsatz. Die erhaltenen Partikel wurden auf Titandioxidträgern immobilisiert.

EP-A-0 672 765 offenbart die elektrochemische Herstellung von Pd/Au-Hydrosolen unter Verwendung von kationischen, anionischen, nichtionischen oder betainischen Stabilisatoren. Bei diesem Verfahren erfolgt die Reduktion der Metallsalze an der Kathode einer ungeteilten Elektrolysezelle. Die dort beschriebenen betainstabilisierten Sole erfordern einen etwa 5-fachen molaren Überschuß an Stabilisator bezogen auf das Metallsalz und die Anwendung von organischen Lösemitteln.

DE-A-44 43 701 offenbart Schalenkatalysatoren, die sich als heterogene Katalysatoren eignen sollen. Dabei werden die Partikel in einer bis 200 Nanometer dicken, äußeren Schale des Trägerkorns abgelagert. Ferner wird ein Verfahren zu ihrer Herstellung mittels eines kation-stabilisierten Hydrosols beansprucht.

DE-A-44 43 705 offenbart die Herstellung von tensid-stabilisierten Metallpartikeln als Vorstufen für heterogene Katalysatoren.

DE-A-195 00 366 beschreibt die Herstellung von Pd-Schalenkatalysatoren für Hydrierungen, indem man das Pd als hochverdünntes Sol durch Tränkung oder durch Aufsprühen auf einen Träger aufbringt, wobei eine Schalendicke von weniger als 5000 Nanometer resultiert. Als Stabilisator wird PVP eingesetzt.

Die Raum-Zeit-Ausbeute und die Lebensdauer von Pd/Au-Katalysatoren bestimmen die Wirtschaftlichkeit des Vinylacetat-Prozesses. Die gegenwärtig besten Katalysatoren erfüllen jedoch die Anforderungen bezüglich des Umsatzes, der Selektivität und des Langzeitverhaltens nur unzureichend. So liegen zum Beispiel die Umsätze in den meisten Fällen nur bei etwa 10 %. Daneben treten die Kosten des Katalysators selbst, die durch den Einsatz großer Mengen an den teuren Edelmetallen Palladium und Gold bestimmt werden.

Bei den bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für den Vinylacetat-Prozeß erzeugt man die reaktiven Zentren durch Beaufschlagung des Trägers mit einer Lösung von Verbindungen der katalytisch wirksamen Komponenten, beispielsweise durch Tränken mit einer Lösung von Salzen der betreffenden Metalle. Anschließend überführt man die Verbindungen auf dem Träger durch einen chemischen Schritt, beispielsweise durch Fällung oder Reduktion, in die katalytisch wirksamen Komponenten.

Ein wesentlicher Grund für den hohen Edelmetallbedarf beruht auf dem bisher vorwiegend angewandten Tränkverfahren, wobei es zu gewissen nachteiligen Erscheinungen kommen kann, wie im folgenden erläutert werden soll. Häufig kann man beobachten, daß bei der chemischen Umwandlung der Palladium- und Goldverbindungen auf dem Träger die erzielbaren Partikeldurchmesser oberhalb 10-20 Nanometer liegen. Man findet meistens eine relativ breite Verteilung der Partikeldurchmesser von etwa 5 bis 100 Nanometer. Besonders unerwünscht ist die Bildung von größeren Metallpartikeln von einigen 100 bis 200 Nanometer. Dadurch erfolgt eine Erniedrigung der katalytischen Aktivität infolge der Verringerung der spezifischen Metalloberfläche.

Ein weiteres Problem ergibt sich aus der Schwierigkeit, das Palladium und das Gold in homogener Verteilung auf dem Träger abzuschcheiden. In der Praxis findet man auf dem Träger häufig goldreiche Domänen neben Bezirken mit ausbalanciertem Pd/Au Verhältnis. Als mögliche Ursachen kommen dabei eine ungleichmäßige Verteilung beim Beladungsvorgang sowie ein unterschiedliches Verhalten beim Fixiervorgang in Betracht.

Es ist ferner bekannt, daß Edelmetallkatalysatoren auf einem Träger unter den üblichen Betriebsbedingungen, d. h. bei Temperaturen von etwa 150 bis 170°C bei längerer Betriebsdauer einen Aktivitätsverlust erleiden. Um die Aktivitätsverluste zu kompensieren, ist man in der Praxis bis heute gezwungen, die Beaufschlagung des Trägers an Edelmetallen entsprechend zu erhöhen.

Es stellte sich somit die Aufgabe, neue Pd/Au-Katalysatoren mit verbesserten Eigenschaften bezüglich ihrer Partikelgröße, Partikelverteilung, Zusammensetzung und Mikrostruktur der stabilisierenden Matrix zu entwickeln.

Die bisher als Stabilisatoren oder Schutzkolloide verwendeten niedermolekularen oder polymeren Verbindungen besitzen verschiedene Nachteile. Liganden-Stabilisatoren können beispielsweise auf Grund von starken Wechselwirkungen ihrer Donorgruppen mit den aktiven Metallzentren deren katalytische Interaktionen beeinträchtigen. Aus demselben Grund kann auch ihre Abtrennung von dem Metallkern nach dem Aufbringen auf einen Träger schwierig sein. Polymere Schutzkolloide können die katalytische Wirksamkeit der Metallpartikel beeinträchtigen, so daß ihre Entfernung nach der Fixierung wünschenswert ist. Dies gelingt in vielen Fällen nicht oder nur unvollständig.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Stabilisatoren auf Basis von Polymeren mit Betain-Gruppen diese Nachteile nicht aufweisen.

Gegenstand der Erfindung sind lösliche Nanopartikel, welche Palladium allein oder Palladium zusammen mit Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems enthalten und die in Schutzkolloide eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzkolloide mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist dieses Polymer hydrolytisch abbaubar. Auch der oxidative

Abbau des Stabilisators durch Kalzinieren in Luft bei 300 bis 500°C nach der Trägerung ist eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren, die vorstehend beschriebenen Nanopartikel in Form von dünnen Schalen auf der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen eines Formkörpers, Schüttgutes oder Pulvers zu immobilisieren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Schutzkolloid anschließend durch hydrolytischen Abbau ganz oder teilweise entfernt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von löslichen Nanopartikeln, welche Palladium allein oder Palladium zusammen mit Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems enthalten und die in ein Schutzkolloid eingebettet sind, durch Umsetzung einer Palladiumverbindung allein oder einer Palladiumverbindung zusammen mit weiteren Verbindungen von Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems mit einem Reduktionsmittel in Wasser oder einem Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion in Gegenwart eines Schutzkolloides enthaltend mindestens ein Polymer, welches Seitenketten mit Betain-Gruppen trägt und gegebenenfalls hydrolytisch abbaubar ist, durchführt oder das Schutzkolloid nach dem Reduktionsschritt zu dem Sol gibt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird anschließend das stabilisierte Sol durch Umfällen gereinigt und/oder durch Eindampfen aufkonzentriert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Katalysatoren für die Herstellung von Vinylacetat, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Träger mit einem Sol der vorstehend genannten Nanopartikel durch Tränken, Sprühen, Tauchen, Imprägnieren, Sprühtrocknen, Hicoaten, oder Wirbelschichtcoaten beaufschlagt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Schutzkolloid anschließend beispielsweise durch Behandlung mit einer Base entfernt.

Die erfindungsgemäß erhältlichen, löslichen Nanopartikel sind Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 8 Nanometer, vorzugsweise von etwa 2 bis 6 Nanometer bezogen auf den Metallkern. Die Partikel sind in Wasser oder einem organischen Lösemittel löslich, wobei "löslich" auch "solubilisierbar", d. h. Sole bildend, bedeutet. "Sol" ist hier demzufolge dem Begriff "Lösung der Nanopartikel" gleichbedeutend.

Bei der Herstellung erhält man die Nanopartikel in Form einer Lösung bzw. eines Sols durch Umsetzung einer geeigneten Verbindung des gewünschten Metalls bzw. der gewünschten Metalle mit einem Reduktionsmittel. Als Ausgangsstoffe kommen lösliche Verbindungen, insbesondere wasserlösliche Salze in Betracht, zum Beispiel Palladium(II)-acetat, Palladium(II)-chlorid, Tetrachlorogold(III)-säure, Hexachloroplatin(IV)-säure-Hydrat, Hexachloroiridium(IV)-säure-Hydrat, Ruthenium(III)-chlorid, Ruthenium(III)-nitrat oder Rhodium(III)-chlorid-Hydrat. Die Metallverbindungen werden in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 100 g pro Liter, vorzugsweise von 1 bis 50 g pro Liter bezogen auf das Lösemittel eingesetzt.

Als Reduktionsmittel kommen anorganische Verbindungen in Frage wie beispielsweise Hydrazin, Hydroxylamin, Natriumhypophosphit, Natriumborhydrid oder Wasserstoff. Ferner können auch organische Verbindungen als Reduktionsmittel benutzt werden, beispielsweise Formaldehyd, Hydroxymethansulfinsäure Natriumsalz, ein- oder zweiwertige Alkohole wie Ethanol oder Ethylenglykol. Als bevorzugtes Reduktionsmittel werden Hydroxymethansulfinsäure Natriumsalz (Rongalit®), Hydrazin oder Natriumborhydrid verwendet. Das Reduktionsmittel wird im allgemeinen in stöchiometrischen Mengen bezogen auf die Metallverbindung(en), vorzugsweise aber in einem gewissen Überschuß eingesetzt. Der Überschuß kann beispielsweise 10 bis 100 % betragen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Wasser oder in einem Gemisch aus Wasser und einem (oder mehreren), mit Wasser mischbaren organischen Lösemittel(n) oder unter Ausschluß von Wasser in einem organischen Lösemittel durchgeführt. Als organische Lösemittel kommen zum Beispiel in Frage Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid oder Dimethylacetamid oder THF. Bevorzugt ist die Herstellung von Solen in Wasser (Hydrosolen) oder in Wasser unter Zusatz von 1 bis 50 Gewichts-%, vorzugsweise von 5 bis 25 % eines organischen Lösemittels.

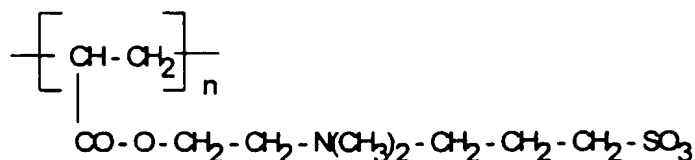
Erfindungsgemäß verwendet man Polybetaine als Schutzkolloide zur Stabilisierung der Nanopartikel. Sie sind aus einer im wesentlichen unverzweigten Polymethylen-Hauptkette und verschiedenartigen, Betain-Gruppen tragenden Seitenketten aufgebaut.

Die Seitenketten bestehen aus einem Alkylrest von etwa 2 bis etwa 12 Kohlenstoff-Atomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen und tragen endständig eine Betain-Gruppe. Die Verknüpfung der Seitenkette mit der Hauptkette erfolgt über eine Carbonsäureester-Gruppe oder über eine Carbonsäureamid-Gruppe. Die Seitenkette kann auch von einem N-haltigen, heterocyclischen Ringsystem, beispielsweise einem Pyridinring gebildet werden, wobei das Stickstoffatom der Betain-Gruppe dem Ringsystem angehört und die Verknüpfung mit der Hauptkette über Kohlenstoff- oder ggf. weitere Stickstoffatome des Ringsystems erfolgt.

Die Betain-Gruppe kann aus einem Carbobetain, $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-CO_2^-$, einem Phosphobetain, $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-PO_3^-$ oder vorzugsweise aus einem Sulfobetain $-N^+R^1R^2-(CH_2)_n-SO_3^-$ bestehen, wobei R^1 und R^2 gleiche oder verschiedene Alkylreste von 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen und $n = 1, 2$ oder 3 bedeuten.

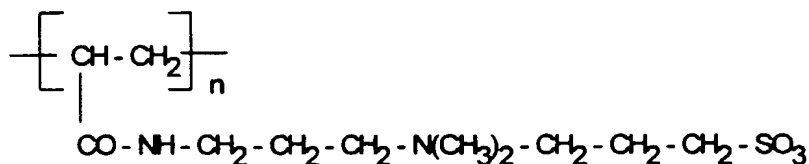
Geeignete Polymere sind beispielsweise

Poly-[N,N-Dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain] gemäß Formel 1,



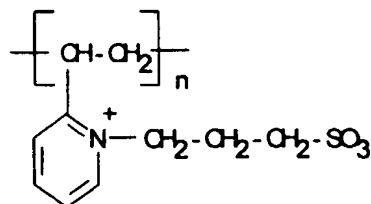
1

Poly-[N,N-Dimethyl-N-methacrylamidopropyl-N-(3-sulfopropyl)-ammonium betain] gemäß Formel 2,



2

Poly-[1-(3-Sulfopropyl)-2-vinylpyridinium betain] gemäß Formel 3-



3

Die vorstehend beschriebenen Polymere werden durch radikalische Polymerisation aus den entsprechenden Monomeren, die kommerziell verfügbar sind, hergestellt. Die Polybetaine weisen Polymerisationsgrade von etwa 50 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 auf.

Man kann auch Copolymere, die aus verschiedenen Monomeren des vorstehend beschriebenen Typs aufgebaut sind, einsetzen.

Ferner können Copolymere eingesetzt werden, die aus Monomeren mit Betain-Gruppen sowie weiteren Monomeren wie beispielsweise Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylsäureamide, Carbonsäurevinylester, Vinyl-alkylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbonsäureamide aufgebaut sind. Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Polybetaine in Gewichtsmengen von 5 bis 1000 %, vorzugsweise von 20 bis 500 % bezogen auf das Metall bzw. die Metalle eingesetzt.

Die Herstellung der Sole erfolgt bei Temperaturen zwischen 0 und 200°C, vorzugsweise zwischen 20 und 100°C. Es ist zweckmäßig, die Bildung der Sole durch Rühren oder Beschallung mit Ultraschall zu unterstützen.

Die Zugabe der Metallverbindung(en) und des Reduktionsmittels kann im allgemeinen in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Bei der bevorzugten Durchführung legt man die Metallverbindung(en) vor und gibt das Reduktionsmittel zu. Setzt man mehrere Metallverbindungen ein, so kann man die Metallverbindungen nacheinander reduzieren, wobei man für beide Schritte dasselbe Reduktionsmittel oder verschiedene Reduktionsmittel einsetzen kann. Beispielsweise kann man zuerst eine Goldverbindung reduzieren und anschließend eine Palladiumverbindung. Die Zugabe des Stabilisators kann vor, während oder nach der Reduktion erfolgen. Falls man das Polybetain erst nach der Reduktion zusetzt, hat die Zugabe vor dem Einsetzen der Zusammenballung zu erfolgen.

Zur Erhöhung der Stabilität kann man ggf. dem Sol noch Elektrolyte zusetzen. Geeignet sind beispielsweise Chlo-

ride, Bromide oder Iodide. Der Zusatz kann im allgemeinen zwischen 20 und 400 Mol-%, vorzugsweise zwischen 40 und 200 % betragen.

Die in den erfindungsgemäß hergestellten Solen enthaltenen polybetainstabilisierten Metallpartikel sind neue Verbindungen von relativ einheitlicher Zusammensetzung. Auf Grund von transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM) liegen die erhaltenen Partikel in einer sehr engen Größenverteilung vor.

Für die Weiterverarbeitung der Sole zu heterogenen Katalysatoren, d. h. für die Immobilisierung der polybetain-stabilisierten Metallpartikel auf einem festen Träger sind im allgemeinen Metallkonzentrationen von mindestens 10 g/Liter erwünscht. Die erfindungsgemäß erhaltenen Sole können ggf. durch schonendes Abdestillieren von Wasser und/oder des Lösemittels eingengt werden. Falls es erforderlich ist, können die erfindungsgemäß erhaltenen Sole in an sich bekannter Weise durch Umfällen gereinigt und ggf. gleichzeitig aufkonzentriert werden. Die Fällung der polybetain-stabilisierten Metallpartikel kann durch Zugabe von Aceton oder Isopropanol erfolgen. Die erhaltenen Gele sind in Wasser resolubilisierbar. Die dadurch erzielbaren Metallkonzentrationen liegen zwischen 20 und 50 g/Liter.

Für die Herstellung von Katalysatoren werden die wie vorstehend beschrieben hergestellten wäßrigen Sole auf geformten Katalysatorträgern immobilisiert, wobei bekannte Beschichtungstechniken wie Tränken, Imprägnieren, Tauchen, Sprühen, Sprühtrocknen, Hicoaten, Wirbelschichtcoaten etc. eingesetzt werden können, die bei der Herstellung von konventionellen Trägerkatalysatoren durch Beaufschlagung mit wässrigen (atomardispersen) Salzlösungen Stand der Technik sind. Die Beladung des Trägers mit den Edelmetallsolen kann in einem oder mehreren sequentiellen Schritten erfolgen, wobei zwischen den einzelnen Fixierschritten Trocknungsphasen eingefügt werden können.

Der Träger kann vor, während und/oder nach der Fixierung der Sole noch mit weiteren Aktivatoren, insbesondere Alkali-Acetaten, vorzugsweise K-Acetat, und ggf. Promotoren, beispielsweise Zr-, Ti-, Cd-, Cu-, Ba- und Re-Verbindungen, beladen werden.

Der Stabilisator kann nach der Trägerfixierung auf den Nanoteilchen verbleiben oder ggf. entfernt werden, falls die Gegenwart des Stabilisators die Katalyse stören sollte. Die vollständige oder teilweise Entfernung des Stabilisators kann bei Bedarf z.B. hydrolytisch mit einem Lösungsmittel, thermisch oder oxidativ, z.B. durch Abbrennen in Luft bei 300-500°C erfolgen, sowohl vor dem Einbau des Katalysators in den Reaktor als auch in-situ im Reaktor.

Als Träger werden inerte Materialien, z.B. poröse keramische Materialien wie SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 oder Gemische dieser Oxide in Form von Granulat, Kugeln, Tabletten, Ringen, Sternen, Strängen oder anderen Formkörpern benutzt. Der Durchmesser bzw. die Länge und Dicke der eingesetzten Trägerformkörper liegt im allgemeinen bei 3 bis 9 mm. Die Oberfläche der geformten Träger liegt, gemessen mit der BET-Methode, im allgemeinen bei 10 - 500 m^2/g , bevorzugt bei 20 - 250 m^2/g . Das Porenvolumen liegt im allgemeinen bei 0.3 bis 1.2 ml/g .

Der Pd-Gehalt der Pd/Au-Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.5 bis 2.0 Gew.-%, vorzugsweise 0.6 bis 1.5 Gew.-%. Der Au-Gehalt der Pd/Au-Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0.2 bis 1.0 Gew.-%, vorzugsweise 0.3 bis 0.8 Gew.-%.

Ein bevorzugtes Katalysatorsystem enthält neben Pd und Au noch K-Acetat als Aktivator. Der K-Gehalt beträgt im allgemeinen 0.5 bis 4.0 Gew.-%, vorzugsweise 1.5 bis 3.0 Gew.-%. Die Gewichtsanteile sind auf die Gesamtmasse des Katalysators bezogen.

Als Precursor-Salze für die Aktivatoren und Promotoren sind alle Salze geeignet, die löslich sind und keine für den Katalysator giftigen Bestandteile, wie z.B. Schwefel enthalten. Bevorzugt sind die Acetate und die Chloride. Im Falle der Chloride muß sichergestellt werden, daß die Chloridionen vor dem Einsatz des Katalysators entfernt werden. Dies geschieht durch Auswaschen des beladenen Trägers, z.B. mit Wasser. Eine bevorzugte Ausführungsform besteht in der Nachtränkung des solgetränkten Trägers mit K-Acetat. Vorzugsweise wird nach der erfindungsgemäßen Methode zuerst eine Schale aus Pd/Au erzeugt und danach mit K-Acetat-Lösung nachgetränkt, wobei das K gleichmäßig über den Pelletquerschnitt verteilt wird.

Als Lösungsmittel für die Aktivatoren und Promotoren sind alle Verbindungen geeignet, in denen die gewählten Salze löslich sind und die nach der Imprägnierung leicht wieder durch Trocknung zu entfernen sind. Geeignet sind für die Acetate vor allem unsubstituierte Carbonsäuren, insbesondere Essigsäure. Für die Chloride ist vor allem Wasser geeignet. Die zusätzliche Verwendung eines weiteren Lösungsmittels ist dann zweckmäßig, wenn die Salze in der Essigsäure oder im Wasser nicht genügend löslich sind. Als zusätzliche Lösungsmittel kommen diejenigen in Betracht, die inert und mit Essigsäure bzw. Wasser mischbar sind. Genannt seien als Zusätze für Essigsäure Ketone wie Aceton und Acetylaceton, ferner Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Acetonitril, Dimethylformamid, aber auch Kohlenwasserstoffe wie Benzol.

Man kann mehrere Salze eines Elements aufbringen, aber in einer bevorzugten Ausführungsform bringt man von jedem der drei Elemente genau ein Salz auf. Die notwendigen Salz mengen können in einem Schritt oder durch Mehrfachimprägnierung aufgebracht werden. Die Salze können nach bekannten Methoden wie Tränken, Aufsprühen, Aufdampfen, Tauchen oder Ausfällen auf den Träger aufgebracht werden.

Bei den Pd/Au/K-Katalysatoren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die beiden Edelmetalle in Form einer Schale auf den Träger aufzubringen, d.h. die Edelmetalle sind nur in einer oberflächennahen Zone verteilt, während die weiter innen liegenden Bereiche des Trägerformkörpers nahezu edelmetallfrei sind. Die Schichtdicke dieser katalytisch akti-

ven Schalen ist im allgemeinen kleiner als 2 mm, bevorzugt kleiner als 0.5 mm. Dünnere Schalen wären für weitere Selektivitätssteigerungen wünschenswert, sind aber mit den konventionellen (d.h. nicht erfindungsgemäßen) Herstellmethoden nicht oder nur sehr schwierig zu erreichen.

Mit Hilfe von Schalenkatalysatoren ist eine selektivere Verfahrensdurchführung möglich als mit Katalysatoren, bei denen die Trägerteilchen bis in den Kern imprägniert („durchimprägniert“) sind, bzw. eine Kapazitätserweiterung.

Dabei bietet es sich an, die Reaktionsbedingungen gegenüber den durchimprägnierten Katalysatoren unverändert zu halten und mehr Vinylacetat pro Reaktorvolumen und Zeit herzustellen. Dadurch wird die Aufarbeitung des erhaltenen Rohvinylacetats erleichtert, da der Vinylacetatgehalt im Reaktorausgangsgas höher ist, was weiterhin zu einer Energieersparnis im Aufarbeitungsteil führt. Geeignete Aufarbeitungen werden z.B. in US-5 066 365, DE-A-34 22 575, DE-A-34 08 239, DE-A-29 45 913, DE-A-26 10 624, US-3 840 590 beschrieben. Hält man dagegen die Anlagenkapazität konstant, so kann man die Reaktionstemperatur senken und dadurch bei gleicher Gesamtleistung die Reaktion selektiver durchführen, wobei Edukte eingespart werden. Dabei wird auch die Menge des als Nebenprodukt entstehenden und daher auszuschleusenden Kohlendioxids und der mit dieser Ausschleusung verbundene Verlust an mitgeschlepptem Ethylen geringer. Darüberhinaus führt diese Fahrweise zu einer Verlängerung der Katalysatorstandzeit.

Die erfindungsgemäße Methode der Trägerbeschichtung mit Solen erlaubt vorteilhafterweise die Ausbildung auch dünner Schalen mit Schalendicken kleiner als 0.5 mm und mit einer relativ scharf ausgebildeten Grenzfläche zum unbelegten Innenbereich der Formkörper. Je nach Teilchengröße, Stabilisator und Porenstruktur des Trägers sind auch Schalendicken kleiner als 0.1 mm erreichbar.

Ein wesentlicher Vorteil der Solbeschichtungstechnik besteht darin, daß die Edelmetallkomponenten nach Aufbringen des Sols auf dem Träger im wesentlichen bereits im reduzierten Zustand vorliegen. Damit entfällt eine Reduktion der Edelmetalle bei hohen Temperaturen, die im allgemeinen ein Zusammensintern der Edelmetalle bewirkt und dadurch die katalytische Oberfläche verringert.

Die Herstellung des Vinylacetats erfolgt im allgemeinen durch Leiten von Essigsäure, Ethylen und Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen von 100 bis 220°C, vorzugsweise 120 bis 200°C, und bei Drucken von 1 bis 25 bar, vorzugsweise 1 bis 20 bar, über den fertigen Katalysator, wobei nicht umgesetzte Komponenten im Kreis geführt werden können. Zweckmäßig hält man die Sauerstoffkonzentration unter 10 Vol.-% (bezogen auf das essigsäurefreie Gasgemisch). Unter Umständen ist jedoch auch eine Verdünnung mit inerten Gasen wie Stickstoff oder Kohlendioxid vorteilhaft. Besonders Kohlendioxid eignet sich zur Verdünnung, da es in geringen Mengen während der Reaktion gebildet wird.

Beispiel 1

Man löst in einem 500ml-Erlenmeyerkolben 0,673 g (3,0 mMol) Palladium(II)acetat, 0,255 g (6,0 mMol) Lithiumchlorid in 50 ml heißem, entsalzten Wasser und fügt weitere 250 ml Wasser hinzu. Eine zweite Lösung stellt man durch Auflösen von 0,50 g Poly-[N,N-dimethyl-N-methacrylamidopropyl-N-(3-sulfo-*propyl*)-ammoniumbetain] und 0,389 g (3,33 mMol) Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsalz (Rongalit®) in 20 ml entsalztem Wasser her. Man vereinigt die beiden Lösungen bei 20-25°C unter kräftigem Umrühren in einem Guß. Das Gemisch der Lösungen wird sofort dunkel. Man läßt 15 h bei Raumtemperatur stehen und engt das gebildete Hydrosol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40°C bis auf ein Volumen von 50 ml ein. Man erhält ein dunkelbraunes, mindestens über 5 Tage stabiles Hydrosol.

Aus der TEM-Analyse (Transmissionselektronenmikroskop mit angeschlossenem EDX-System, Fabrikat: Philips CM 30) wurde eine Partikelgröße von 2-3 Nanometer ermittelt.

Beispiel 2

Man bereitet in einem 2L-Erlenmeyerkolben eine Lösung 1 durch Auflösen von 1,50 g (6,67 mMol) Palladium(II)acetat, 0,57 g (13,4 mMol) Lithiumchlorid in 100 ml heißem, entsalzten Wasser und Hinzufügen von weiteren 600 ml Wasser. Lösung 2 stellt man durch Auflösen von 0,68g (1,72 mMol) Tetrachlorogoldsäure-Hydrat, $\text{HAuCl}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, in 20 ml entsalzten Wasser her. Lösung 3 stellt man durch Auflösen von 2,00 g Poly-[N,N-dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfo-*propyl*)-ammoniumbetain] und 1,31 g (11,1 mMol) Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsalz (Rongalit®) in 100 ml entsalztem Wasser her. Man vereinigt zunächst die Lösung 1 und Lösung 2 und fügt bei 20-25°C unter kräftigem Umrühren Lösung 3 in einem Guß hinzu. Das Gemisch der Lösungen wird sofort dunkel. Man läßt 15 h bei Raumtemperatur stehen und engt das gebildete Hydrosol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40°C bis auf ein Volumen von 100 ml ein. Man erhält ein dunkel-rotbraunes, mindestens über 5 Tage stabiles Hydrosol.

Aus der TEM-Analyse (Transmissionselektronenmikroskop mit angeschlossenem EDX-System, Fabrikat: Philips CM 30) wurde eine Partikelgröße von 2-5 Nanometer ermittelt. Die EDX-Messung ergab ein Atomverhältnis Pd/Au von 4:1 (Mittelwert mehrerer Messungen; es wurden jeweils 3-5 nebeneinander liegende Cluster erfaßt).

Beispiel 3

Man bereitet Lösung 1 und Lösung 2 wie in Beispiel 2 beschrieben. Lösung 3 stellt man durch Auflösen von 2,00 g Poly-[N,N-dimethyl-N-methacrylamidopropyl-N-(3-sulfo-
 5 methansulfinsäure, Natriumsalz (Rongalit®) in 100 ml entsalztem Wasser her. Man verfährt im übrigen wie in Beispiel 2 beschrieben und erhält ein dunkel-rotbraunes, mindestens über 5 Tage stabiles Hydrosol.

Aus der TEM-Analyse (Transmissionselektronenmikroskop mit angeschlossenem EDX-System, Fabrikat: Philips CM 30) wurde eine Partikelgröße von 3-8 Nanometer ermittelt. Die EDX-Messung ergab ein Atomverhältnis Pd/Au von 3,55 : 1 (Mittelwert mehrerer Messungen; es wurden jeweils 3-5 nebeneinander liegende Cluster erfaßt).

Beispiel 4

Man bereitet Lösung 1 durch Auflösen von 1,50 g (6,67 mMol) Palladium(II)acetat, 0,57 g (13,4 mMol) Lithiumchlorid in 100 ml heißem, entsalztem Wasser und Hinzufügen von weiteren 600 ml Wasser. Man bereitet Lösung 2 wie in
 15 Beispiel 2 beschrieben. Lösung 3 stellt man durch Auflösen von 1,00 g Poly-[1-(3-sulfo-2-vinylpyridinium betain)] und 1,31 g (11,1 mMol) Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsalz (Rongalit®) in 100 ml entsalztem Wasser her. Man verfährt im übrigen wie in Beispiel 2 beschrieben und erhält ein dunkel-rotbraunes, mindestens über 5 Tage stabiles Hydrosol.

Aus der TEM-Analyse (Transmissionselektronenmikroskop mit angeschlossenem EDX-System, Fabrikat: Philips CM 30) wurde eine Partikelgröße von 2-8 Nanometer ermittelt. Die EDX-Messung ergab ein Atomverhältnis Pd/Au von 4 : 1 (Mittelwert mehrerer Messungen; es wurden jeweils 3-5 nebeneinander liegende Cluster erfaßt).

Beispiel 5

Man löst 2,4 g Polyvinylalkohol (22000 von Fluka) unter kurzem Aufkochen in 1200 ml Wasser und läßt auf RT abkühlen. Eine zweite Lösung wird hergestellt durch Lösen von 3 g (13,33 mMol) Palladium(II)acetat, 1,27 g (30,0 mMol) Lithiumchlorid in 200 ml heißem, entsalztem Wasser. Die Lösung wird filtriert und mit PVA-Lösung gewaschen. Eine dritte Lösung stellt man her durch Auflösen von 1,36 g Tetrachlorogoldsäure Hydrat (3,44 mMol) in 40 ml Wasser.

Die drei vorstehend angesetzten Lösungen werden in einem 2l-Erlenmeyerkolben zusammengegeben. Es entsteht
 30 eine klare dunkel-rotbraune Lösung, in der alle Stoffe gelöst vorliegen. Nun werden 2,62g (22,2 mMol) Hydroxymethansulfinsäure Natriumsalz Dihydrat (Rongalit®) in 40 ml entsalztem Wasser bei 20-25°C unter kräftigem Umrühren in einem Guß zugegeben. Das Gemisch der Lösungen wird sofort dunkel. Man läßt 15 h bei Raumtemperatur stehen und engt das gebildete Hydrosol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40°C bis auf 250 g ein.

Beispiel 6:

Man löst in einem 2l-Erlenmeyerkolben 3 g (13,33 mMol) Palladium(II)acetat, 1,27 g (30 mMol) Lithiumchlorid in 200 ml heißem, entsalztem Wasser. Die Lösung wird filtriert und auf 1200 ml verdünnt. Eine zweite Lösung stellt man
 40 her durch Auflösen von 1,36 g Tetrachlorogoldsäure Hydrat (3,44 mMol) in 40 ml Wasser.

Die 2 vorstehend angesetzten Lösungen werden zusammengegeben. Man erhält eine klare dunkel-rotbraune Lösung. Nun wird eine Lösung aus 2 g Poly-[N,N-dimethyl-N-methacryloxyethyl-N-(3-sulfo-2-vinylpyridinium betain)] und 2,62 g (22,2 mMol) Hydroxymethansulfinsäure Natriumsalz Dihydrat (Rongalit®) in 40 ml entsalztem Wasser bei 20-25°C unter kräftigem Umrühren in einem Guß zugegeben. Das Gemisch der Lösungen wird sofort dunkel. Man läßt
 45 15 h bei Raumtemperatur stehen und engt das gebildete Hydrosol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40°C bis auf 250 g ein.

Beispiel 7:

Man löst in einem 2l-Erlenmeyerkolben 3 g (13,33 mMol) Palladium(II)acetat, 1,27 g (30 mMol) Lithiumchlorid in 200 ml heißem, entsalztem Wasser. Die Lösung wird filtriert und auf 1200 ml verdünnt. Eine zweite Lösung stellt man
 50 her durch Auflösen von 1,36 g Tetrachlorogoldsäure Hydrat (3,44 mMol) in 40 ml Wasser.

Die zwei vorstehend angesetzten Lösungen werden zusammengegeben. Man erhält eine klare dunkel-rotbraune Lösung. Nun wird eine Lösung aus 2 g Poly-[N,N-dimethyl-N-methacrylamidopropyl-N-(3-sulfo-2-vinylpyridinium betain)] und 2,62 g (22,2 mMol) Hydroxymethansulfinsäure Natriumsalz Dihydrat (Rongalit®) in 40 ml entsalztem Wasser
 55 bei 20-25°C unter kräftigem Umrühren in einem Guß zugegeben. Das Gemisch der Lösungen wird sofort dunkel. Man läßt 15 h bei Raumtemperatur stehen und engt das gebildete Hydrosol am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck bei einer Badtemperatur von 40°C bis auf 250 g ein.

Beispiel 8:

Die Ausgangslösung aus Beispiel 5 wird mit einer Konzentration 1.41 g Pd und 0.68 g Au auf 250 ml Lösung verwendet. 100 ml der Ausgangslösung werden abgenommen und auf 300 ml mit Wasser verdünnt und mit einer Sprüh-

5 pistole (Düse 0.5 mm) mit N₂-Treibgas auf 100 g vorgelegte Perlen (Siliperl AF125, Siebfraktion 4mm Durchmesser) aufgesprüht. Es wird im Soxhlet chloridfrei gewaschen und über Nacht bei 100°C getrocknet. Danach wird mit K-Acetat getränkt, indem eine Lösung aus 6 g K-Acetat in 72 ml Wasser (entsprechend der Wasseraufnahme der Perlen) auf 100ml Perlen gegeben wird. Unter ständigem Drehen wird für 1h vermengt und über Nacht im Trockenschrank bei 120°C getrocknet.

Beispiel 9:

60 g Siliperl AF125 (Fa. Engelhard) werden mit 75 ml der Ausgangslösung aus Beispiel 6 (entspricht 0.63g Pd und 0.19g Au, stabilisiert mit polymerem Sulfobetain) getränkt. Man läßt unter ständigem Drehen einziehen. Man trocknet

15 über Nacht im Trockenschrank bei 110°C. Man wäscht einen Tag lang mit 4l Wasser und trocknet erneut im Trockenschrank über Nacht bei 110°C.

4.8g Kaliumacetat werden in 60ml Wasser gelöst (entsprechend der Wasseraufnahme des Trägers) und zusammen zu den Kugeln gegeben. Unter ständigem Drehen läßt man einziehen. Es wird über Nacht bei 110°C getrocknet.

Beispiel 10:

60 g Siliperl AF125 werden mit 75ml der Ausgangslösung aus Beispiel 7 (entspricht 0.63g Pd und 0.19g Au, stabilisiert mit polymerem Sulfobetain) getränkt. Man läßt unter ständigem Drehen einziehen. Man trocknet über Nacht im Trockenschrank bei 110°C. Es wird einen Tag lang mit 4l Wasser gewaschen und erneut über Nacht im Trockenschrank

25 bei 110°C getrocknet. 4.8g Kaliumacetat werden in 60 ml Wasser (entsprechend der Wasseraufnahme des Trägers) gelöst und zusammen zu den Kugeln gegeben. Man läßt unter ständigem Drehen einziehen. Es wird über Nacht bei 110°C getrocknet.

Beispiel 11:

20g Katalysator aus Beispiel 9 werden in synthetischer Luft bei 350°C für 4h getempert. Man läßt abkühlen und reduziert anschließend mit Ethylen für 2h bei 150°C. Nach dem Abkühlen wird bei RT für 10 Minuten mit 1% Sauerstoff passiviert und der passivierte Katalysator bis zur Messung gelagert.

Beispiel 12:

Es wurde ebenso verfahren wie in Beispiel 11 mit dem einzigen Unterschied, daß bei 450°C calciniert wurde.

Beispiel 13:

Es wurde ebenso verfahren wie in Beispiel 11 mit dem einzigen Unterschied, daß bei 550°C calciniert wurde.

Reaktortests für die Gasphasenoxidation von Ethylen und Essigsäure zu Vinylacetat:

Die Katalysatoren wurden in einem Festbett-Rohrreaktor mit 2 cm Rohrdurchmesser getestet. Der Reaktor wird von außen mit einer Öl-Mantelheizung temperiert. Es werden 15 ml der Katalysator-Formkörper vorgelegt. Das Reaktorvo-

45 lumen vor und hinter der Katalysatorschüttung wird mit Glaskugeln aufgefüllt. Die Testapparatur wird von einem Prozeßleitsystem gesteuert und kontinuierlich betrieben.

Der Katalysator wird zunächst aktiviert und dann unter konstanten Reaktionsbedingungen getestet. Die Aktivierung besteht aus mehreren Schritten: Aufheizen unter N₂, Zugabe von Ethylen, Druckerhöhung, Zugabe Essigsäure, Halten der Bedingungen, Zugabe Sauerstoff.

Die Reaktionsbedingungen bei den Tests sind 160-170°C Reaktionstemperatur, 8-9 bar Überdruck. Der Feed setzt sich zusammen aus 64.5 Vol.-% Ethylen, 16.1 Vol.-% N₂, 14.3 Vol.-% Essigsäure und 5.1 Vol.-% O₂. Eine Vollanalyse des Reaktorausgangs wird direkt am Reaktorausgang mittels on-line GC (2 Säulen-Schaltung) durchgeführt.

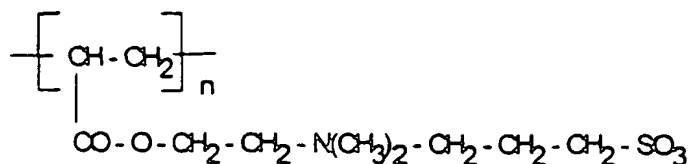
Die Reaktorergebnisse finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1 (VAM = Vinyl-Acetat Monomer, Fl.-% = GC-Flächen-%):

Tabelle 1

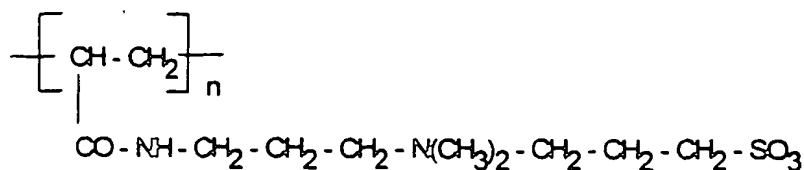
Beispiel Nr.	T (°C)	p (bar)	GC-Analyse des Reaktorausstrags (in Flächen-%)						
			CO ₂	C ₂ H ₄	O ₂	N ₂	H ₂ O	VAM	Essig- säure
8	160	9	0.01					0.07	
9	160	9	0.01					0.05	
10	160	9	0.01					0.17	
in Luft nachcalciniert zum Abbrennen des Stabilisators:									
11	160	9	0.02					0.22	
12	160	9	0.02					0.25	
13	160	9	0.0					0.0	(völlig inaktiv)
Anmerkung: Die Konzentrationen der anderen Gasen (C ₂ H ₄ , O ₂ , N ₂ , Essigsäure) entsprechen etwa den Eingangswerten, etwaige Veränderungen liegen innerhalb der Schwankungsbreite der on-line GC-Analytik, so daß in der Tabelle keine Werte angegeben werden.									

Patentansprüche

- Lösliche Nanopartikel, welche Palladium allein oder Palladium zusammen mit Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems enthalten und die in Schutzkolloide eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzkolloide mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten.
- Lösliche Nanopartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten, das hydrolytisch abbaubar ist.
- Lösliche Nanopartikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Durchmesser von 1 bis 8 nm, vorzugsweise von 2 bis 6 nm aufweisen.
- Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten, das eine Seitenkette trägt, die aus einem Alkylrest mit etwa 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen besteht.
- Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Betain um ein Carbobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(-CH_2-)_n-CO_2^-$, ein Phosphobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(-CH_2-)_n-PO_3^-$ oder, vorzugsweise, um ein Sulfobetain der Formel $-N^+R^1R^2-(-CH_2-)_n-SO_3^-$ handelt, wobei R¹ und R² unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, und Alkylreste von 1 bis 6 Kohlenstoffatome bedeuten, und n 1, 2 oder 3 bedeutet.
- Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzkolloide Verbindungen der Formeln

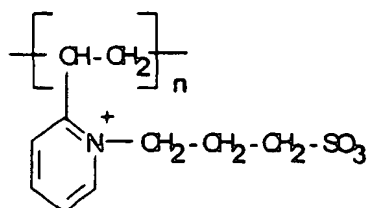


1



2

oder



3

sind, worin n 1, 2 oder 3 bedeutet.

7. Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten, das einen Polymerisationsgrad von 50 bis 10000, vorzugsweise von 100 bis 1000 aufweist.
8. Lösliche Nanopartikel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Polymer enthalten, das neben Monomeren, die Betain-Gruppen enthalten, auch Monomere ausgewählt aus der Gruppe Acrylsäure, Acrylsäureester, Acrylsäureamide, Carbonsäurevinylester, Vinyl-alkylether, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbonsäureamide enthält.
9. Verfahren zur Herstellung von löslichen Nanopartikeln nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 durch Umsetzung einer Palladiumverbindung allein oder einer Palladiumverbindung zusammen mit weiteren Verbindungen von Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems mit einem Reduktionsmittel in Wasser oder einem Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reduktion in Gegenwart eines Schutzkolloides enthaltend mindestens ein Polymer, welches Seitenketten mit einer Betain-Gruppe trägt, durchführt oder das Schutzkolloid nach dem Reduktionsschritt zu dem entstehenden Sol gibt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol durch Umfällen gereinigt oder durch Eindampfen aufkonzentriert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe für die Herstellung der löslichen Nanopartikel lösliche Verbindungen, insbesondere wasserlösliche Salze, speziell Palladium(II)-acetat, Palladium(II)-chlorid, Tetrachlorogold(III)-säure, Hexachloroplatin(IV)-säure-Hydrat, Hexachloroiridium(IV)-säure-Hydrat, Ruthenium(III)-chlorid, Ruthenium(III)-nitrat oder Rhodium(III)-chlorid-Hydrat sind.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsstoffe für die Herstellung der löslichen Nanopartikel in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 100 g pro Liter, vorzugsweise von 1 bis 50 g pro Liter bezogen auf das Lösemittel eingesetzt werden.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel anorganische Verbindungen, bevorzugt Hydrazin, Hydroxylamin, Natriumhypophosphit, Natriumborhydrid oder Wasserstoff, oder organische Verbindungen, bevorzugt Formaldehyd, Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz,

ein- oder zweiwertige Alkohole wie Ethanol oder Ethylenglykol verwendet werden.

- 5 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel in stöchiometrischen Mengen bezogen auf die Metallverbindung(en), oder, vorzugsweise, im Überschuß von 10 bis 100 % verwendet wird.
- 10 15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösemittel Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder Tetrahydrofuran, oder eine Mischung dieser Stoffe mit Wasser ist.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es bei Temperaturen von 0 bis 200°C, vorzugsweise von 20 bis 100°C durchgeführt wird.
- 15 17. Sol, hergestellt nach dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es Elektrolyte, vorzugsweise Chloride, Bromide oder Iodide enthält.
- 20 18. Katalysatoren für die Herstellung von Vinylacetat, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysatorträger mit einem Sol der Nanopartikel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch Tränken, Sprühen, Tauchen, Imprägnieren, Sprühtrocknen, Hicoaten, oder Wirbelschichtcoaten beaufschlagt.
- 25 19. Katalysatoren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß man das Schutzkolloid durch Behandlung mit einer Base entfernt.
20. Katalysatoren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich ein oder mehrere Metalle ausgewählt aus der Gruppe Zr, Ti, Ba und Re enthalten.
- 30 21. Katalysatoren nach Anspruch 18 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß man das Schutzkolloid durch oxidativen Abbau durch Calcinieren in Luft bei 300 - 500 °C entfernt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 879 642 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
27.01.1999 Patentblatt 1999/04

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 23/44**, B01J 31/06,
B01J 13/02

(43) Veröffentlichungstag A2:
25.11.1998 Patentblatt 1998/48

(21) Anmeldenummer: 98108576.4

(22) Anmeldetag: 12.05.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.05.1997 DE 19721601

(71) Anmelder:
Hoechst Research & Technology Deutschland
GmbH & Co. KG
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Hagemeyer, Alfred, Dr.
65929 Frankfurt (DE)
• Dingerdissen, Uwe, Dr.
64342 Seeheim-Jugenheim (DE)
• Millauer, Hans, Dr.
65760 Eschborn (DE)
• Manz, Andreas
76547 Sinzheim (DE)
• Kühlein, Klaus, Prof. Dr.
65779 Kelkheim (DE)

(54) **Polybetain-stabilisierte, Palladium-haltige Nanopartikel, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie daraus hergestellte Katalysatoren zur Gewinnung von Vinylacetat**

(57) Gegenstand der Erfindung sind lösliche Nanopartikel, welche Palladium allein oder Palladium zusammen mit Metallen der Nebengruppen Ib und VIIIb des periodischen Systems enthalten und die in Schutzkolloide eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, daß die Schutzkolloide mindestens ein Polymer mit Betain-Gruppen enthalten, sowie ein Verfahren zur ihrer Herstellung. Die löslichen Nanopartikel sind zur Herstellung von Katalysatoren geeignet.

EP 0 879 642 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 10 8576

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D, A	DE 44 43 705 A (STUDIENGES. KOHLE) 13. Juni 1996 * Ansprüche 1-20 * -----		B01J23/44 B01J31/06 B01J13/02
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 8. Dezember 1998	
		Prüfer Fouquier, J-P	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)